

УДК 543.544.943.3

С. В. Зима – кандидат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної хімії та екотехнологій Волинського національного університету імені Лесі Українки

Дослідження ТШХ-розділення іонних асоціатів деяких органічних аніонів з астрафлоксином

Роботу виконано на кафедрі аналітичної хімії та екотехнологій ВНУ ім. Лесі Українки

Досліджено поведінку іонних асоціатів таких органічних аніонів, як пікрат-, бензоат- та додецилсульфат-іон з ціаніновим барвником астрафлоксином в умовах ТШХ.

Ключові слова: тонкошарова хроматографія (ТШХ), іонні асоціати, астрафлоксин, органічні аніони.

Зима С. В. Исследование ТСХ-разделения ионных ассоциатов некоторых органических анионов с астрафлоксином. Исследуется поведение ионных ассоциатов таких органических анионов, как пикрат-, бензоат- и додецилсульфат-ион с цианиновыми красителем астрафлоксином в условиях ТСХ.

Ключевые слова: тонкослойная хроматография (ТСХ), ионные ассоциаты, астрафлоксин, органические анионы.

Zyma S. V. The Investigation of TLC-Separation of Some Ion Associates Organic Anions with Astrafloxyn.

TLC – behaviour of ion associates of such organic anions as picric-, benzoate-, dodecyl sulfate-ion with astrafloroxyn has been investigated.

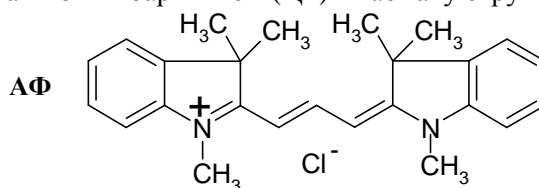
Key words: Thin Layer Chromatography (TLC), ion associates, astrafloroxyn, organic anions.

Постановка наукової проблеми та її значення. Екстракційно-фотометричні методики за участю астрафлоксину є високочутливими, але при цьому селективність їх, як правило, не досить висока. Селективність таких методик при визначенні металів регулюється природою та концентрацією ацидолігандів [3]. Під час визначення органічних аніонів вибірковість залежить від існування їх однозарядних форм і обумовлюється константами дисоціації та протування. Ці константи, зазвичай, мають близькі значення, що знижує селективність екстракційно-фотометричного визначення.

Важливим питанням при застосуванні іонних асоціатів (ІА) є проблема впливу сторонніх іонів, що заважають та здатні також утворювати іонні асоціати. Хроматографічні дослідження асоціатів астрафлоксину з органічними лігандами є перспективним напрямом у застосуванні ІА в аналітичній практиці, оскільки успішне вирішення хроматографічного розділення окремих ІА дасть змогу об'єднати стадії розділення і визначення та підвищити селективність відповідних методик.

Мета дослідження – встановити певні закономірності утримування ІА астрафлоксину з органічними аніонами.

Астрафлоксин (АФ) є ціаніновим барвником (ЦБ) і має таку структуру:



Основні характеристики АФ [2; 3] наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Спектрофотометричні та протолітичні характеристики АФ

Барвник	$\lambda_{\text{max}}, \text{нм}$			$\varepsilon \cdot 10^4$			pK _{прот.}		pK _{гидр.}	
	R ⁺	RH ²⁺	ROH	R ⁺	RH ²⁺	ROH	розр	граф	розр	граф
АФ	238	325	345	14,3	3,2	2,9	1,81	1,82	13,6	13,9

Для дослідження як модельні було обрано ІА астрафлоксину з бензоат-, пікрат- та додецилсульфат-іонами (в літературі описано методики їх екстракційно-фотометричного визначення у вигляді ІА з основними барвниками [1; 2]). Константи дисоціації відповідних кислот наведені в таблиці 1.

Таблиця 2

Константи дисоціації досліджуваних кислот

Кислота	Константа іонізації	pKa
Бензойна	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
Пікринова	$4,2 \cdot 10^{-1}$	0,38
Додицилсульфатна	$4,9 \cdot 10^{-1}$	0,31

Матеріали і методи. Вихідні речовини: $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчин додецилсульфату натрію ($C_{12}H_{25}SO_3Na$), $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчин пікринової кислоти ($C_6H_3N_3O_7$), $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчин бензойної кислоти ($C_7H_6O_2$), а також 1 моль/л розчин сульфату натрію (Na_2SO_4) готували за точними наважками реагентів кваліфікації «чда». Розчин барвника ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) АФ готували з комерційного препарату.

Для отримання індивідуальних ІА до 2,5 мл розчину АФ додавали 0,5 мл робочого розчину відповідного ацидоліганду, 2 мл 1 моль/л розчину Na_2SO_4 . При приготуванні сумішей ІА до 5 мл розчину ЦБ додавали по 0,5 мл відповідних робочих розчинів ацидолігандів, 2 мл 1 моль/л розчину Na_2SO_4 . Отримані ІА екстрагували двічі хлороформом по 2,0 мл протягом 30 с. В отримані екстракти додавали кристалічний сульфат натрію і після цього використовували їх для хроматографування.

Для приготування елюентів використовували розчинники кваліфікації «чда».

Для хроматографування використовували пластини Sorbfil (Росія). Проводили попередню стандартизацію та активування пластин. Стандартизували пластини розгонкою в рухомій фазі ацетоном. Розгонка проводилася в хроматографічній камері, заповненій ацетоном на 8–10 мм до тих пір, поки фронт елюенту не досягав верхнього краю пластини. Після цього верхній забруднений край зрізали. Активували пластини в сушильній шафі за температури 100 ± 5 °C протягом 60 хв, зберігали активовані пластини в ексікаторі над шаром прожареного силікагелю.

Хроматографічну поведінку сорбатів оцінювали за значенням R_f :

$$R_f = \frac{L_r}{L_d},$$

де L_r – відстань від центру плями до лінії старту; L_d – відстань між лінією старту та лінією фінішу.

На основі значень R_f іонних асоціатів обчислювали коефіцієнти розділення α :

$$\alpha = \frac{R_{f1}}{R_{f2}},$$

де R_{f1} – утримування ІА з меншим значенням R_f ; R_{f2} – утримування іншого ІА.

Для визначення ефективності розділення обчислювали кількість теоретичних тарілок N та висоту, еквівалентну теоретичній тарілці H :

$$N = 16 \left(\frac{X}{Y} \right)^2; \quad H = \frac{X}{N},$$

де X – відстань від лінії старту до лінії утворення плями; Y – діаметр плями.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. На основі результатів попередніх досліджень щодо впливу різних полярних і неполярних розчинників на ТШХ-розділення ІА з астрафлосином для елюювання було обрано трикомпонентні рухомі фази хлороформ – ДМФА – етанол.

Результати дослідження утримування індивідуальних іонних асоціатів додецилсульфату (Dod.), бензоату (Benz.) та пірату (Pict.) з АФ хроматографічних систем типу Sorbfil – хлороформ – ДМФА – етанол наведені в таблиці 3.

Таблиця 3

Утримування досліджуваних ІА з АФ в хроматографічних системах типу Sorbfil – хлороформ – ДМФА – етанол

Рухома фаза		R_f			
		АФ-Dod.	АФ-Benz.	АФ-Pict.	АФ
Хлороформ – ДМФА – етанол	7:2.5:0.5	0,14	0,37	0,36	0,41
	7:2:1	0,12	0,40	0,43	0,43
	7:1.5:1.5	0,21	0,48	0,47	0,47
	7:1:2	0,23	0,48	0,54	0,13
	7:0.5:2.5	0,25	0,51	0,50	0,09

На основі результатів утримування ІА пікрат-, бензоат- та додецилсульфат-іонів з АФ в умовах ТШХ на пластинках Sorbfil (рис. 1) можна провести порівняння утримування ІА бензоат-, пікрат- та

додецилсульфат-іонів з АФ в однакових умовах. Як бачимо, ІА додецилсульфату з АФ можна відділити від ІА бензоат- та пікрат-іонів при будь-якому співвідношенні компонентів рухомої фази. При використанні елюентів хлороформ – ДМФА – етанол із вмістом етанолу близько 10 і 20 об. % можливе розділення ІА з пікрат- і бензоат-іонами один від одного. В усіх інших умовах розділення неповне.

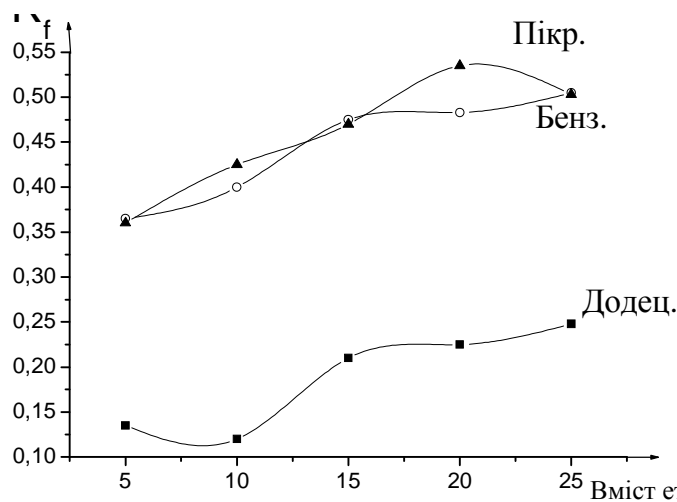


Рис. 1. Вплив вмісту етанолу в рухомих фазах складу хлороформ – ДМФА – етанол на утримування ІА органічних аніонів з АФ (вміст хлороформу в усіх елюентах становив 70 об. %)

За результатами R_f -іонних асоціатів було обчислено коефіцієнт розділення α (табл. 4).

Таблиця 4

Коефіцієнти розділення ІА з АФ при елююванні трикомпонентною сумішшю

Рухома фаза		$\alpha = \frac{R_f(\text{додіц.})}{R_f(\text{бенз.})}$	$\alpha = \frac{R_f(\text{бенз.})}{R_f(\text{пикр.})}$
Хлороформ – ДМФА – етанол	7:2,5:0:5	0,37	0,99
	7:2:1	0,30	0,94
	7:1,5:1,5	0,43	0,99
	7:1:2	0,47	0,94
	7:0,5:2,5	0,49	0,99

Аналіз отриманих даних дає змогу зробити висновок, що найкраща селективність при розділенні пікрат-, бензоат- та додецилсульфат-іонів буде проходити у системі хлороформ – ДМФА – етанол із вмістом етанолу 10 та 20 об. %.

Характеристики ефективності хроматографічних систем наведено в таблиці 5.

Таблиця 5

Ефективність досліджених хроматографічних систем

Рухома фаза		N*	$N \times 10^3$, см
Хлороформ – ДМФА – етанол	7:2,5:0,5	210	0,14
	7:2:1	324	0,11
	7:1,5:1,5	282	0,14
	7:1:2	555	5,23
	7:0,5:2,5	522	7,66

* Розрахунки кількості теоретичних тарілок проведено за ІА з бензоатом

Кращу ефективність має хроматографічна система з об'ємним співвідношенням компонентів рухомої фази 7:2:1.

Висновки й перспективи подальших досліджень. Досліджено поведінку індивідуальних ІА бензоат-, пікрат-, додецилсульфат-іонів з ціаніновим барвником АФ в умовах ТШХ на сорбентах Sorbfil при елююванні рухомими фазами складу хлороформ – ДМФА – етанол. Для цих систем про-

ведено розрахунки коефіцієнтів розділення α , кількості теоретичних тарілок N та висоти, еквівалентної теоретичній тарілці H .

Іонний асоціат АФ з додецилсульфатом утримується краще в усіх системах. Розділити ІА АФ з бензоат- та пікрат-іонами можна, використовуючи елюент із вмістом етанолу близько 10 об. %.

Перспективним є подальше дослідження умов утворення ІА, а також їх ТШХ-поведінки, розширення кількості досліджуваних аніонів для встановлення загальних закономірностей, використання систем типу Sorbfil – хлороформ – ДМФА – X, де X – полярний розчинник.

Список використаної літератури

1. Базель Я. Р. Екстракція та фотометричне визначення малих концентрацій пікринової кислоти бази-крил-брильянтовим червоним / Я. Р. Базель, Р. С. Шкумбатюк // Вісн. УжНУ. Серія : Хімія. – 2002. – № 7. – С. 77–80.
2. Базель Я. Р. Іонні асоціати ацидокомплексів металів з поліметиновими барвниками у фотометричному аналізі та іонометрії : автореф. дис. ... д-ра хім. наук : спец. 02.00.02 / Я. Р. Базель ; Київ. ун-т ім. Т. Шевченка. – К., 1999. – 35 с.
3. Экстракционно-фотометрические методы определения элементов с использованием основных красителей / И. П. Алимарин, Е. П. Дорохова, В. П. Живописцев, Е. Г. Бондарева // Журн. аналит. химии. – 1984. – Т. 39, № 6. – С. 965–982.

Статтю подано до редколегії
21.10.2011 р.